

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 282 456

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 75 25871

Se référant : au brevet d'invention n. 74.03593 du 4 février 1974.

(54)

Procédé de préparation de colorants nitrés acides.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). C 09 B 51/00; D 06 P 1/40, 3/32.

(22)

Date de dépôt 21 août 1975, à 14 h 38 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demandes de brevets additionnels déposées en République Fédérale d'Allemagne le 22 août 1974, n. P 24 40 206.0 et le 12 avril 1975, n. P 25 15 997.1 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 12 du 19-3-1976.

(71)

Déposant : Société dite : HOESCHT AKTIENGESellschaft. Société par actions, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente demande d'addition concerne un procédé de préparation de colorants nitrés acides.

On sait par le brevet allemand n° 414 390 que par condensation de benzoquinones avec des acides amino-nitro-diphénylamine-sulfoniques on obtient des colorants bruns qui conviennent pour la teinture du cuir et de la laine. L'un de ces colorants a acquis une importance technique toute particulière : il s'agit du produit de condensation de la toluquinone avec l'acide 4-amino-2-méthyl-4'-nitro-diphénylamine-2'-sulfonique, connu sous le nom de brun acide de cuir ("Säurelederbraun") EGB (cf. Colour Index 3e édition 1971, C.I. 10415).

Ce colorant se prépare par condensation d'une mole de toluquinone avec 2 moles d'acide 4-amino-2-méthyl-4'-nitro-diphénylamine-2'-sulfonique en présence de carbonate de sodium, c'est-à-dire en milieu alcalin, et en présence de bioxyde de manganèse (cf. BIOS 1548, page 70). Le colorant ainsi préparé teint le cuir en nuances brun moyen tirant sur le jaune.

Le brevet principal n° 74 03593 a pour objet un procédé de préparation de colorants nitrés acides par condensation de benzoquinones avec des acides amino-nitro-diphénylamine-sulfoniques en présence de bioxyde de manganèse, caractérisé en ce qu'on effectue la condensation à un pH allant de 3 à 6.

On obtient ainsi des colorants plus foncés et plus solides.

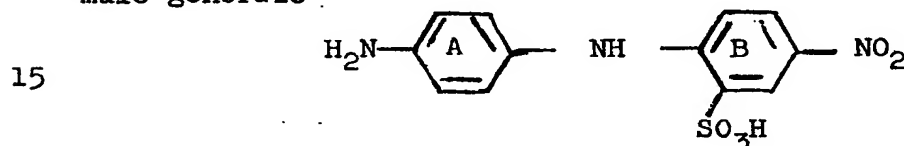
Au cours du développement de cette idée inventive la Demanderesse a trouvé qu'on obtenait également de tels colorants nitrés acides intéressants, lorsqu'on traite des acides amino-nitro-diphénylamine-sulfoniques, en l'absence de benzoquinones, avec du bioxyde de manganèse, à un pH de 3 ou plus, par exemple à un pH de 3 à 10, de préférence de 3 à 9, par exemple de 3 à 6 en milieu acide, ou bien d'environ 6,5 à 9 en milieu neutre et alcalin.

On traite l'acide amino-nitro-diphénylamine-sulfonique en solution aqueuse à des températures de 40 à 100°C, de préférence de 60 à 80°C, en particulier à environ 50 à 80°C avec du bioxyde de manganèse. Ensuite on relargue, essore et sèche le colorant.

Comme acides amino-nitro-diphénylamine-sulfoniques conviennent par exemple l'acide 4-amino-4'-nitro-diphénylamine-6'-sulfonique, l'acide 4-amino-2'-nitrodiphénylamine-4'-sulfonique, l'acide 4-amino-2',4'-dinitrodiphénylamine-6'-sulfonique, l'acide

5 4-amino-2',6'-dinitrodiphénylamine-4'-sulfonique, l'acide 3-amino-4'-nitrodiphénylamine-6'-sulfonique, qui peuvent contenir comme substituants des atomes d'halogène, par exemple des atomes de chlore ou de brome, des groupes alkyles ou alcoxy ayant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, ainsi que des groupes carboxy.

10 Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant pour la préparation de colorants que l'on prépare par oxydation d'acides amino-nitro-diphénylamine-sulfoniques de formule générale



dans laquelle les noyaux benzéniques A et B contiennent des substituants identiques ou différents choisis parmi le chlore,

20 les alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier méthyle, et les alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier méthoxy.

Le procédé selon l'invention évite l'utilisation gênante de benzoquinones qui peuvent avoir des effets tout à fait

25 sérieux du point de vue physiologique et provoquer entre autres mal aux yeux.

Les colorants préparés selon l'invention teignent la laine et le cuir avec de bonnes propriétés de solidité. En particulier sur le cuir ils montrent une bonne solidité à la lumière,

30 à l'eau et aux gouttes d'eau ainsi qu'une bonne solidité vis-à-vis des émulsions de graisse "lickers" et des solvants organiques, en particulier le pétrole, le perchloro-éthylène et le tétrachlorure de carbone. Ils ont une bonne solubilité dans l'eau, résistent à l'acide formique, au formaldéhyde et aux alcalis, montrent

35 un très bon et régulier pouvoir de montée sur le cuir, par exemple lors de la teinture selon le procédé d'épuisement, et ils teignent le cuir en profondeur bien et sans difficulté.

Par rapport au colorant C.I. 10 415 ils montrent sur le cuir une nuance plus foncée, tirant sur le vert ou le bleu et

ils ont une meilleure solidité à la lumière, à l'eau et aux gouttes d'eau ainsi qu'un meilleur effet de tannage.

- 5 Les exemples suivants illustrent l'invention. Les parties et pourcentages s'entendent en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1 :

- On mélange 307 parties d'acide 4'-nitro-4-amino-
10 diphénylamine-6'-sulfonique avec 1600 parties d'eau de la température ambiante (environ 20°C). Par addition d'environ 125 parties de lessive de soude à 32 % on porte le pH à 8. On ajoute comme substance tampon 15 parties de bicarbonate de sodium. Ensuite on introduit 30 parties de bioxyde de manganèse à 96 %. Par chauffage
15 extérieur on porte la température en environ une heure à 60°C et on la maintient à cette valeur ; à cause de la chaleur réactionnelle qui est libérée il est nécessaire de refroidir d'abord. Le pH commence par diminuer puis s'élève; mais on le maintient à 8,0 par addition de lessive de soude ou d'acide sulfurique. Environ
20 1,5 heure après avoir atteint 60°C, le pH reste constant. Après une demi-heure on porte la température de la préparation à 90°C. Afin d'éliminer la matière non dissoute onessore à chaud au-dessus d'un filtre recouvert de kieselguhr. Le produit filtré et l'eau de lavage sont salifiés à environ 30°C avec 25 % en vo-
25 lume de chlorure de sodium. On isole le colorant qui a précipité sur un filtre ou bien dans une presse de filtration, on sèche à 60°C dans une étuve à rayons et ensuite on broie. Il teint le cuir en une nuance neutre d'un brun moyen.

EXEMPLE 2 :

- 30 Une solution chauffée à 55°C de 343 parties d'acide 4'-nitro-4-amino-3-méthyl-diphénylamine-6'-sulfonate de sodium dans 1600 parties d'eau est portée à un pH de 8,0. En 10 à 15 minutes on introduit 144 parties de bioxyde de manganèse à 93 %. On porte la température à 60°C et on la maintient, d'abord par
35 un refroidissement extérieur léger, ensuite en chauffant doucement. On maintient le pH à 8,0 par addition d'acide sulfurique à 78 %. Lorsque la réaction est terminée après environ 3 heures et que le pH reste constant, on clarifie par essorage au-dessus du kieselguhr et on salifie ensuite le filtrat à environ 40°C avec

environ 20 % en volume de chlorure de sodium. On essore le colorant qui a précipité, on sèche et on broie. Il teint le cuir en nuances brun moyen tirant légèrement sur le rouge.

EXEMPLE 3 :

- 5 Lorsqu'on travaille comme indiqué à l'exemple 1, mais qu'on maintient un pH de 7,0 on obtient un colorant qui teint le cuir en nuances brun tirant légèrement sur la nuance olive.

EXEMPLE 4 :

- 10 Une solution chauffée à 75°C de 363,5 parties d'acide 5-chloro-4'-nitro-4-amino-diphénylamine-6'-sulfonique dans 3000 parties d'eau est portée à un pH de 6,5. En 10 à 15 minutes on introduit 120 parties de bioxyde de manganèse, à 93 %. On maintient le pH à 6,5 par addition d'acide sulfurique à 78 %, la température continue à être de 75°C, et un refroidissement léger est
15 nécessaire. Lorsque le pH reste constant, ce qui est le cas après environ 3 heures, la réaction est terminée. Après une filtration de clarification on salifie le filtrat à environ 50°C avec 20 % en volume de chlorure de sodium. On sépare le colorant qui a précipité, on sèche et on broie. Il teint le cuir en nuances brun
20 tirant sur le jaune.

EXEMPLE 5 :

- Lorsqu'on travaille comme indiqué à l'exemple 1, mais qu'on utilise au lieu de l'acide 4'-nitro-4-amino-diphénylamine-6'-sulfonique la même quantité d'acide 2'-nitro-4-amino-diphénylamine-
25 4'-sulfonique, on obtient un colorant qui teint le cuir en nuances brun tirant sur le rouge.

EXEMPLE 6 :

- Lorsqu'on remplace le 4'-nitro-4-amino-3-méthyl-diphénylamine-6'-sulfonate de sodium de l'exemple 2 par 359 parties de 4'-nitro-4-amino-3-méthoxy-diphénylamine-6'-sulfonate de sodium et qu'on effectue la réaction à pH 6,5, on obtient un colorant qui teint le cuir en nuances brun tirant sur l'olive.

EXEMPLE 7 :

- 35 On mélange 321 parties d'acide 2'-nitro-4-amino-3-méthyl-diphénylamine-4'-sulfonique avec 1800 parties d'eau. Après chauffage à 65°C on porte le pH à 7,0 avec de la lessive de soude concentrée. Ensuite on introduit par portions en 10 à 15 minutes, 120 parties de bioxyde de manganèse à 93 %. On maintient le pH à 7,0 en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique à 78 %.

Lorsque la réaction est terminée après environ 3 heures ce qui est indiqué par le fait que le pH reste constant on chauffe à 90°C, on essore au-dessus de kieselguhr afin d'éliminer les faibles quantités d'impuretés non dissoutes, on continue à laver pendant une courte période et on vaporise ensuite le filtrat dans un séchoir pour obtenir une poudre de colorant. Celle-ci teint le cuir en nuances brun tirant sur le rouge.

EXEMPLE 8 :

On agite 307 parties d'acide 4'-nitro-4-amino-diphénylamine-6'-sulfonique avec 1500 parties d'eau. Après chauffage à 65°C on porte le pH à 3,5 avec de l'acide sulfurique à 78 %. Ensuite on introduit par portions 125 parties de bioxyde de manganèse à 93 % en 10 à 15 minutes. On maintient le pH à 3,5 en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique à 78 %. Lorsque la réaction est terminée après 2 heures, ce qui est indiqué par le fait que le pH reste constant, on essore au-dessus de kieselguhr pour éliminer de petites quantités d'impuretés non dissoutes, on lave pendant une courte période et on relargue le filtrat à environ 40°C avec 20 à 25 % en volume de chlorure de sodium. On essore le colorant qui a précipité, on sèche et on broie. Il teint le cuir en nuances olive profondes.

EXEMPLE 9 :

Une solution chauffée à 70°C de 343 parties de 4'-nitro-4-amino-3-méthyl-diphénylamine-6'-sulfonate de sodium dans 3000 parties d'eau est portée à pH 4,0 avec de l'acide sulfurique à 78 %. On introduit en 10 à 15 minutes 120 parties de bioxyde de manganèse à 93 %. On maintient le pH constant par addition d'acide sulfurique à 78 %. Lorsque la réaction est terminée après environ 3 heures et que le pH reste constant on clarifie au-dessus de kieselguhr et on salifie le filtrat à environ 40°C avec environ 20 % en volume de chlorure de sodium. On essore le colorant qui a précipité, on sèche et on broie. Il teint le cuir en nuances brun foncé tirant sur le violet.

EXEMPLE 10 :

Lorsqu'on travaille comme indiqué à l'exemple 8, mais qu'on maintient un pH de 6,0 on obtient un colorant qui teint le cuir en nuances brun tirant sur l'olive.

EXEMPLE 11 :

Lorsqu'on travaille comme indiqué à l'exemple 8, mais

qu'on utilise 170 parties de bioxyde de manganèse, on obtient un colorant qui teint le cuir en nuance vert intense opaque.

EXEMPLE 12 :

- On porte à 5,0, avec de l'acide sulfurique à 78 %, le pH d'une solution chauffée à 75°C de 363,5 parties d'acide 5-chloro-4'-nitro-4-amino-diphénylamine-6'-sulfonique et 20 parties d'acétate de sodium (comme substance tampon) dans 3000 parties d'eau. En 10 à 15 minutes on introduit 120 parties de bioxyde de manganèse à 93 %. On maintient le pH à 5,0 par addition d'acide sulfurique à 78 %, la température continue à être 75°C ce qui nécessite un refroidissement léger. Lorsque le pH reste constant, ce qui est le cas après 3 heures, la réaction est terminée. Après une filtration de clarification on salifie le filtrat à environ 50°C avec 20 % en volume de chlorure de sodium. Onessore le colorant qui a précipité, on sèche et on broie. Il teint le cuir en nuances brun tirant sur le jaune.

- Le tableau suivant décrit d'autres colorants obtenus selon l'invention ainsi que les nuances qu'ils donnent sur le cuir. Ils peuvent être préparés selon un des exemples 1 à 12 en maintenant le pH indiqué.

EXEMPLE No.	Acide amino-nitro-diphénylamine-sulfonique	pH	Nuance
25 13	Acide 4-amino-2'-nitro-diphénylamine-4'-sulfonique	5,0	brun vert
14	Acide 4-amino-2'-nitro-diphénylamine-4'-sulfonique	3,5	" "
15 30	Acide 4-amino-2',4'-dinitro-diphénylamine-6'-sulfonique	5,0	brun trouble.
16	Acide 4-amino-2',6'-dinitro-diphénylamine-4'-sulfonique	5,0	brun rougeâtre
17	Acide 4-amino-2'-nitro-3-méthyl-diphénylamine-4'-sulfonique	5,0	brun moyen

Exemple No.	Acide amino-nitro-diphénylamine-sulfonique	pH	Nuance
18	Acide 4-amino-2'-nitro-3-méthyl-diphénylamine-4'-sulfonique	4,0	brun moyen
5 19	Acide 4-amino-5'-chloro-4'-nitro-diphénylamine-6'-sulfonique	3,0	brun tirant sur le bleu
20	dito	5,0	brun trouble
10 21	Acide 4-amino-4'-nitro-3-méthoxy-diphénylamine-6'-sulfonique	3,0	brun olive
22	dito	5,0	brun tirant sur l'olive
23	dito	6,0	"

EXEMPLE 24 :

15 (teinture de veau chromé (boxcalf))

On dissout 0,025 partie du colorant préparé selon l'exemple 1 dans 60 parties en volume d'eau à 55°C. On introduit dans le bain 10 parties (poids plié) de peaux de veaux tannées que l'on a tannées avec une substance tannante à base de chrome commerciale et ensuite neutralisées et on les remue à 55°C. Après 20 30 minutes on ajoute 0,5 partie d'une émulsion de graisse (licker) synthétique commerciale et après 20 minutes on ajoute 0,025 partie d'acide formique à 85 %, et on maintient la température à 55°C pendant tout le temps. Après 10 minutes on 25 enlève le cuir du bain de teinture, on rince et on sèche.

On obtient un cuir avec une belle nuance brun moyen neutre.

On obtient de la même manière une teinture sur cuir ayant la même qualité, mais dans un ton olive lorsqu'on utilise 30 le colorant préparé selon l'exemple 8 dans le bain de teinture.

EXEMPLE 25 :

Lorsqu'on procède comme à l'exemple 24 mais qu'on utilise au lieu du colorant utilisé le colorant de l'exemple 4, on obtient de cette manière un cuir ayant une bonne et régulière

teinture en profondeur d'une nuance brun tirant sur le jaune.

EXEMPLE 26 :

(teinture de cuir séparé par du velours)

- 5 On dissout 0,125 partie du colorant préparé selon l'exemple 10 dans 60 parties en volume d'eau à 55°C.

- 10 On traite 10 parties (poids sec) de vachette tannées au chrome, pendant 2 heures, dans un bain chauffé à 50°C de 100 parties en volume d'eau, 0,1 partie en volume d'ammoniac à 25 % et 0,08 partie d'un éther alkylarylpolyglycolique, on les introduit dans le bain de teinture et on les y remue. Après 45 minutes on ajoute une partie d'un "licker" synthétique commercial et après 15 minutes on ajoute 0,125 partie d'acide formique à 85 %, et on maintient la température de teinture pendant toute la durée de teinture à 55°C. Après 15 minutes on enlève le cuir du bain de teinture, on rince et on sèche. On obtient une belle et intense teinture régulière brune tirant sur l'olive en profondeur.

EXEMPLE 27 :

(teinture de cuir de bâtards des Indes Orientales)

- 20 On dissout 0,075 partie du colorant préparé selon l'exemple 12 dans 60 parties en volume d'eau à 60°C.

- 25 On traite 3 parties (poids sec) de cuir de bâtards des Indes Orientales tanné d'une manière végétale pendant une heure dans 50 parties en volume d'eau à 40°C, on les introduit dans le bain de teinture mentionné ci-dessus et on les y remue à 60°C. Après 45 minutes on ajoute 0,25 partie d'un "licker" synthétique commercial et après 15 minutes on ajoute 0,075 partie d'acide formique à 85 %. On maintient la température du bain de teinture à 60°C. Après 15 minutes on enlève le cuir du bain de teinture, on rince et on sèche. On obtient une belle et régulière
- 30 teinture du cuir avec une nuance brun tirant sur le jaune.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de préparation de colorants nitrés acides caractérisé en ce qu'on traite avec du bioxyde de manganèse des acides amino-nitro-diphénylamine-sulfoniques, en l'absence de
5 benzoquinones, à un pH de 3 ou supérieur à 3.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH est compris entre 3 et 6 lors de la réaction.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH est compris entre environ 6,5 et 9 lors de la
10 réaction.

4.- Application des colorants obtenus selon la revendication 1 à la teinture de cuirs.

5.- Colorants préparés selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3.

15 6.- Cuirs que l'on a teints à l'aide des colorants préparés selon la revendication 1, 2 ou 3.